

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-265795

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

---

(51) Int. Cl.

C08L101/00

C08K 3/32

C08L 25/06

C08L 33/00

---

(21)Application number : 2001-064032 (71)Applicant : ASAHI OPTICAL CO LTD

(22)Date of filing : 07.03.2001 (72)Inventor : HIRAIDE TSUNEO  
KUBOTA YUKIO

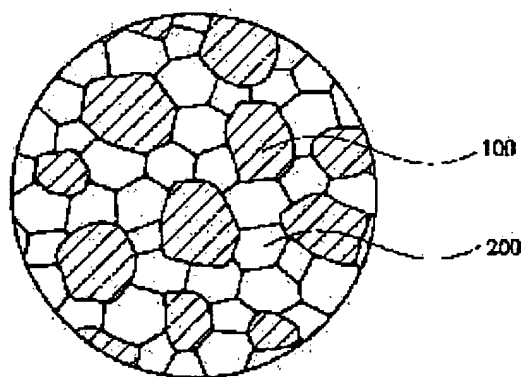
---

(54) CALCIUM PHOSPHATE/SYNTHETIC RESIN COMPOSITE AND ITS PREPARATION PROCESS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a calcium phosphate/synthetic resin composite having an excellent processibility, impact resistance and biocompatibility.

SOLUTION: The composite is prepared by pressurizing and heating calcium phosphate particles with synthetic resin particles. Here, the synthetic resin particles are mutually joined at their surfaces.



---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for  
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998, 2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-265795

(P2002-265795A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/32		C 0 8 K 3/32	
C 0 8 L 25/06		C 0 8 L 25/06	
33/00		33/00	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-64032(P2001-64032)

(22) 出願日 平成13年3月7日 (2001.3.7)

(71) 出願人 000000527

旭光学工業株式会社

東京都板橋区前野町2丁目36番9号

(72) 発明者 平出 恒男

東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光  
学工業株式会社内

(72) 発明者 久保田 幸雄

東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光  
学工業株式会社内

(74) 代理人 100080012

弁理士 高石 橋馬

Fターム(参考) 4J002 AA001 BC031 BG001 DH046

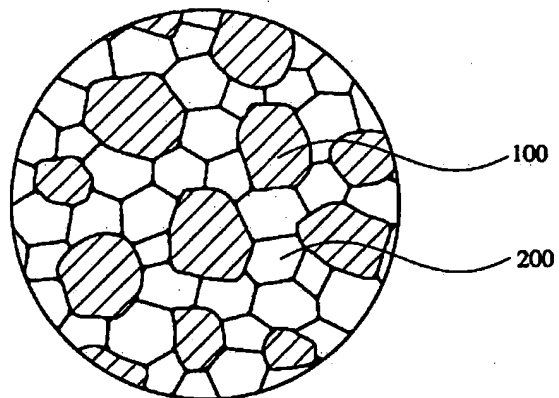
FD206 GB01

(54) 【発明の名称】 リン酸カルシウム-合成樹脂複合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた加工性、耐衝撃性及び生体適合性を有するリン酸カルシウム-合成樹脂複合体を提供する。

【解決手段】 リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子とを加圧加熱処理したリン酸カルシウム-合成樹脂複合体において、前記合成樹脂粒子同士が、粒子表面で互いに接合していることを特徴とするリン酸カルシウム-合成樹脂複合体。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子とを加圧加熱処理したリン酸カルシウム—合成樹脂複合体において、前記合成樹脂粒子同士が、粒子表面で互いに接合していることを特徴とするリン酸カルシウム—合成樹脂複合体。

【請求項2】 請求項1に記載のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子が、予め仮焼結されていることを特徴とするリン酸カルシウム—合成樹脂複合体。

【請求項3】 請求項2に記載のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子の仮焼結温度条件が500～1300℃であることを特徴とするリン酸カルシウム—合成樹脂複合体。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子が、多孔質粒子であることを特徴とするリン酸カルシウム—合成樹脂複合体。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子の平均粒径が0.001～10mmであることを特徴とするリン酸カルシウム—合成樹脂複合体。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体において、前記リン酸カルシウム粒子のカルシウム／リン比が1.4～2.0（モル比）であることを特徴とするリン酸カルシウム—合成樹脂複合体。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体において、前記合成樹脂粒子が、予め少なくとも部分的に架橋されていることを特徴とするリン酸カルシウム—合成樹脂複合体。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体において、前記合成樹脂粒子が、非水溶性アクリル系樹脂又はポリスチレン樹脂からなることを特徴とするリン酸カルシウム—合成樹脂複合体。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体において、リン酸カルシウム粒子／合成樹脂粒子の重量比が1／9～8／2であることを特徴とするリン酸カルシウム—合成樹脂複合体。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体において、真空条件下や酸素を含まない条件下で加圧加熱処理したことを特徴とするリン酸カルシウム—合成樹脂複合体。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載のリン酸カルシウム—合成樹脂複合体を製造する方法において、少なくとも、(a)リン酸カルシウム粒子を仮焼結する工程、(b)合成樹脂粒子がリン酸カルシウム粒子を抱き込むように、合成樹脂粒子と前記リン酸カルシウム粒子とを充填型に充填する工程、(c)前記合成樹脂粒子同

士が表面で接合した状態となるように、前記合成樹脂粒子とリン酸カルシウム粒子とを加圧加熱する工程を含むことを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた加工性、耐衝撃性及び生体適合性を有するリン酸カルシウム—合成樹脂複合体、及びかかるリン酸カルシウム—合成樹脂複合体を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】リン酸カルシウムは生体適合性に優れ、人工歯根や骨補強材等、歯科用セメント等の生体材料として利用されている。しかしながら、リン酸カルシウムはセラミックスであるため、韌性に劣り、耐衝撃性を必要とする部位には使用できない。そのため、人工歯根や骨補強材等はチタンやステンレススチール等の人体為害性のない金属材料により形成されている。しかしながら、生体適合性の観点からはリン酸カルシウム系化合物の方がはるかに優れているため、リン酸カルシウム系化合物、なかでもハイドロキシアパタイトを使用することが望まれている。

【0003】以上の事情下で、リン酸カルシウム系化合物をガラス材料、金属材料、合成樹脂と複合化することが試みられており、既に一部では実用化されている。ところがガラス材料との複合化の場合、ガラスが生体内で経時的に溶出するという問題がある。

【0004】またリン酸カルシウム系化合物と金属材料との複合材に関しては、一般に金属枠内にリン酸カルシウム系化合物粒子を埋設するか、金属粉体とリン酸カルシウム系化合物粉体との混合物を焼結することにより得られる。しかしながら前者の場合、生体内でリン酸カルシウム系化合物のズレが生じる恐れがある。また後者の場合、リン酸カルシウム系化合物粉体の気孔率が低く粒子径も小さいため、複合焼結体の表面に露出しているリン酸カルシウム系化合物粒子が脱落しやすいという欠点がある。

【0005】また、熔融した合成樹脂内にリン酸カルシウム粒子を混練し、リン酸カルシウムと合成樹脂とを複合化する試みも行われているが、混練時にリン酸カルシウム粒子が崩壊しやすく、また、複合体を成形加工する際に合成樹脂粒子が溶融し、リン酸カルシウム粒子の表面を覆いやすい欠点がある。また、切削加工時にバリが生じるといった問題があった。

【0006】従って、本発明の目的は、優れた加工性、耐衝撃性及び生体適合性を有するリン酸カルシウム—合成樹脂複合体、及びかかるリン酸カルシウム—合成樹脂複合体を製造する方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、リン酸カルシウム粒子と合成樹

脂粒子とを加圧加熱処理したリン酸カルシウム-合成樹脂複合体において、前記合成樹脂粒子同士を粒子表面で互いに接合させることにより、優れた加工性、耐衝撃性及び生体適合性を有するリン酸カルシウム-合成樹脂複合体が得られることを見出し、本発明に想到した。

【0008】すなわち、本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体は、合成樹脂粒子同士が粒子表面で互いに接合していることを特徴とする。本発明においては、合成樹脂粒子同士が完全に溶解することなく、ある程度形状を保ったまま粒子表面で互いに接合している。このため、通常の状態では、リン酸カルシウム粒子は合成樹脂粒子によって強固に保持されているが、切削研磨時には、合成樹脂粒子相互の粒子界面、及びリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子との粒子界面が剥がれる構造となっている。このため、切削研磨する際に合成樹脂粒子が溶解してリン酸カルシウム粒子の表面を覆ってしまうといった問題がなく、極めて加工性に優れている。

【0009】本発明の複合体に使用するリン酸カルシウム粒子としては、多孔質粒子であって、予め500~1300℃で仮焼結されているものが好ましい。また、前記リン酸カルシウム粒子の平均粒径は0.001~10mmであることが好ましく、カルシウム/リン比が1.4~2.0(モル比)であることが好ましい。

【0010】さらに本発明の複合体に使用する合成樹脂粒子は、予め少なくとも部分的に架橋されていることが好ましい。また、合成樹脂粒子は、非水溶性アクリル系樹脂又はポリスチレン樹脂からなることが好ましい。

【0011】本発明の複合体は、リン酸カルシウム粒子/合成樹脂粒子の重量比が1/9~8/2であることが好ましく、真空条件下や不活性ガス、N<sub>2</sub>ガスなどのO<sub>2</sub>を含まない条件下での加圧加熱処理がより好ましい。

【0012】また、もう一つの本発明であるリン酸カルシウム-合成樹脂複合体の製造方法は、少なくとも、(a)リン酸カルシウム粒子を仮焼結する工程、(b)合成樹脂粒子がリン酸カルシウム粒子を抱き込むように、合成樹脂粒子と前記リン酸カルシウム粒子とを充填型に充填する工程、(c)前記合成樹脂粒子同士が表面で接合した状態となるように、前記合成樹脂粒子とリン酸カルシウム粒子とを加圧加熱する工程からなることを特徴とする。

【0013】充填時には、図1に示すように、合成樹脂粒子200と合成樹脂粒子200との間及び合成樹脂粒子200とリン酸カルシウム粒子100との間に間隙が存在するが、加圧加熱処理すると、図2に示すように、合成樹脂粒子200が変形して合成樹脂粒子200と合成樹脂粒子200との間及び合成樹脂粒子200とリン酸カルシウム粒子100との間に存在する間隙を埋めるので、各合成樹脂粒子200が粒子表面で互いに接合した構造となる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のリン酸カルシウム-合成

樹脂複合体及びその製造方法について、以下詳細に説明する。

【0015】[1] リン酸カルシウム粒子

本発明に用いるリン酸カルシウム粒子は、カルシウム/リンのモル比が1.4~2.0であり、具体的には、ハイドロキシアパタイト、フッ素アパタイト等のアパタイト類、リン酸三カルシウム、リン酸四カルシウム等又はこれらのうち2種以上の混合粉体である。

【0016】前記リン酸カルシウム粒子の平均粒径は0.001~10mmであることが好ましく、特に0.01~3.0mmが好ましい。

【0017】本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体に使用するリン酸カルシウム粒子は、多孔質粒子であっても、非多孔質粒子であってもよいが、好ましくは前者である。多孔質粒子の場合、気孔率は20~70%であるのが好ましい。また細孔は大小様々であるが、10~2000μmの径を有するのが好ましい。

【0018】また、本発明に使用するリン酸カルシウム粒子は、加圧加熱処理前に予め500~1300℃で仮焼結されていることが好ましい。仮焼結温度が500℃より低いと、加圧加熱処理中にリン酸カルシウム粒子が崩壊しやすくなる。また、多孔質のリン酸カルシウム粒子の場合、加圧により変形し気孔がつぶれてその多孔性が失われるので好ましくない。また1300℃より高いと、リン酸カルシウム系化合物の分解又は劣化が起こるので好ましくない。より好ましい仮焼結温度は700~1200℃である。

【0019】仮焼結時間(上記仮焼結温度に保持する時間)は、1~10時間が好ましい。仮焼結時間が1時間未満であると仮焼結効果が得られず、また10時間を超えて処理しても効果に変化が見られずコスト高となる。より好ましい仮焼結時間は2~5時間である。また仮焼結の雰囲気は特に限定されないが、リン酸カルシウム系化合物の分解を防止する目的では、大気中で行うのが好ましい。

【0020】仮焼結したリン酸カルシウムを、平均粒径0.001mm~10mmのリン酸カルシウム粒子に粒度調整する。リン酸カルシウム粒子の平均粒径が10mm超であると、リン酸カルシウム-合成樹脂複合体からリン酸カルシウム粒子が脱落しやすくなるので好ましくない。また、0.001mm未満であると、凝集しやすく分散性が悪くなる上、コストも高くなるので好ましくない。

【0021】[2] 合成樹脂粒子

本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体に使用する合成樹脂粒子は、予め少なくとも部分的に架橋されていることが好ましい。加圧加熱処理すると、図2に示すように合成樹脂粒子が変形して各粒子の間に存在していた間隙を充填するので、各合成樹脂粒子が粒子表面で互いに接合した構造となる。

【0022】本発明に用いる合成樹脂粒子は、上記の条

件を満たし、かつ、人体為害性のないものであれば特に限定なく公知の材料を使用できるが、特に非水溶性アクリル系樹脂、ポリスチレン樹脂等が好ましい。

【0023】また、合成樹脂粒子の平均粒径は0.1~500  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に1~100  $\mu\text{m}$ が好ましい。また、合成樹脂粒子の平均粒径は、リン酸カルシウム粒子の平均粒径よりも小さいことが好ましい。

【0024】(3) 加圧加熱処理

(1) 加圧加熱装置

本発明ではリン酸カルシウム-合成樹脂複合体を製造するのに加圧加熱法を利用するのが好ましく、具体的には真空中または不活性 $\text{N}_2$ ガス中での加圧加熱法が好ましい。加圧加熱法とは、真空条件下もしくはその後 $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{N}_2$ など酸素を除去した雰囲気下において、熱源に接続した一對の型の間にリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子を充填し、加圧しながら加熱する方法である。

【0025】真空(ガス置換)加圧加熱を行なう装置について図3~図5を参照して説明する。図3に示す真空加圧加熱装置1は、真空ポンプ7が設けられた真空チャンバー6と、その中に配置された成型型2と、成型型2内を上下して成型型2内に充填されたリン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子の混合物3を加圧するパンチ4a、4bと、各パンチ4a、4bを駆動するラム5a、5bとを有する。成型型2内には、処理温度を測定するための熱電対(図示せず)が設けられている。また、ガスポンプ11にはガス導入口及びガスポンプが設けられている。

【0026】各ラム5a、5bは、加圧駆動機構9により駆動されてリン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子の混合物3を加圧するとともに、給電端子(図示せず)を介して電源8と接続されており、パンチ4a、4bを加熱する。制御部10は加圧駆動機構9、電源8、真空ポンプ7及び熱電対に接続されており、成型型2内の焼結圧力及び焼結温度、真空チャンバー6内の真空度等を制御する。

【0027】図4に示すように、成型型2は環状の一体構造を有し、断面が円筒状、小判状、矩形等のキャビティ-2aを有する。各パンチ4a、4bは成型型2のキャビティ-2a内を上下動するように、キャビティ-2aとほぼ同じで僅かに小さい断面形状を有する。各パンチ4a、4bはラム5a、5bに固定されている。

【0028】(2) リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子の充填

本発明のリン酸カルシウム-合成樹脂複合体は、図2に示すように合成樹脂粒子200がリン酸カルシウム粒子100を抱き込むように、合成樹脂粒子同士が粒子表面で互いに接合した構造となっている。このようなリン酸カルシウム-合成樹脂複合体を得るには、リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子を充填型に充填する段階で図1に示すように合成樹脂粒子200がリン酸カルシウム粒子100の周囲を取り囲むように充填しなければならない。

【0029】この目的のため、リン酸カルシウム粒子／

合成樹脂粒子の重量比を1/9~8/2とすることが好ましい。重量比が8/2超だと、リン酸カルシウム粒子の周囲が合成樹脂粒子で満たされず、リン酸カルシウム粒子が脱落しやすくなる。また、1/9未満だとリン酸カルシウムの割合が低すぎ、生体適合性が低下するので好ましくない。

【0030】本発明においてはリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子を上記の割合で混合し、成型型2のキャビティ-2aに充填する。

【0031】(3) 加圧加熱処理

以上のような方法により、リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子の混合物3を成型型2のキャビティ-2aに充填し、図5に示すような状態とした後、真空チャンバー6を密閉し、真空ポンプ7により脱気し、 $10^{-2}$ Torr程度の真空度に保つ。もしくは、その後 $\text{N}_2$ ガスや $\text{He}$ 、 $\text{Ar}$ のような不活性ガスで置換し、この処理で脱酸素(低濃度)状態にすることが出来、合成樹脂の酸化分解を防止できる。

【0032】制御部10により加圧駆動機構9が作動し、ラム5a、5bの少なくとも一方が互いに接近する方向に移動し、これらに固定されたパンチ4a、4bはリン酸カルシウム粒子と合成樹脂粒子の混合物3を加圧する。パンチ4a、4bによる加圧力は0.5~50MPaが好ましく、1.0~20MPaがより好ましい。加圧力が0.5MPaより小さいと合成樹脂粒子同士の接合が不充分となり、複合体から粒子が脱落しやすくなるので好ましくない。また50MPaより大きくしてもそれに見合う形態保持性の向上が得られず、却ってリン酸カルシウム粒子が崩壊する等の問題が生じるだけである。

【0033】次いで、電源8より両パンチ4a、4bを加熱する。これらの作用によりリン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子は加圧下で加熱される。これにより図2に示すように合成樹脂粒子同士が粒子表面で互いに接合した構造となる。

【0034】リン酸カルシウム粒子及び合成樹脂粒子の混合物3の加熱は、予め設定した昇温プログラムに従って行なう。そのために、成型型2に設けられた熱電対(図示せず)により混合物3の温度を検出し、熱電対の出力を制御部10に入力する。制御部10では入力した温度データに基づき昇温プログラム通りに昇温させるための信号を作成し、それを電源8に出力する。電源8は制御部10からの命令に従って適当な電圧をラム5a、5bに供給する。

【0035】加熱温度は130~300℃であるのが好ましく、150~250℃がより好ましい。加熱温度が130℃未満だと、合成樹脂粒子同士の密着が不充分となり、複合体から粒子が脱落しやすくなり、また300℃超だと、合成樹脂粒子が粒子形状を保てず溶融して一体化してしまう場合があるので好ましくない。

【0036】加熱時間(加熱温度に保持する時間)は1